

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

10/524527
PCT/JP03/08928

REC'D 01 AUG 2003
WIPO
PCT

140703

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月20日

出願番号

Application Number:

特願2002-239130

[ST.10/C]:

[JP2002-239130]

出願人

Applicant(s):

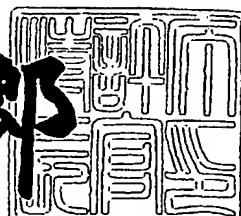
クラリアント・ジャパン 株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052068

【書類名】 特許願
【整理番号】 1023808
【提出日】 平成14年 8月20日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C04B 35/58
【発明の名称】 層間絶縁膜用感光性組成物及びパターン化層間絶縁膜の形成方法
【請求項の数】 11
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内
【氏名】 長原 達郎
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内
【氏名】 松尾 英樹
【特許出願人】
【識別番号】 397040605
【氏名又は名称】 クラリアントジャパン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
【識別番号】 100092624
【弁理士】
【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 層間絶縁膜用感光性組成物及びパターン化層間絶縁膜の形成方法

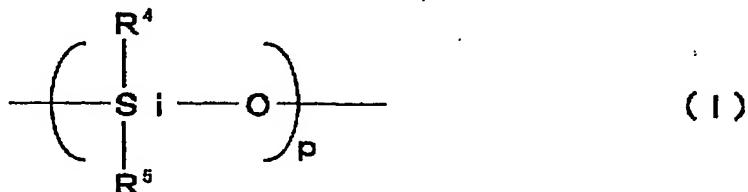
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]—（式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシリセスキアザンと、光酸発生剤と、塩基性物質とを含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項2】 前記変性ポリシリセスキアザンが、さらに一般式：—[SiR³₂NR²]—及び／又は[SiR³₃(NR²)_{0.5}]—（式中、R³は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有する、請求項1に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項3】 前記結合基が下記一般式(I)：

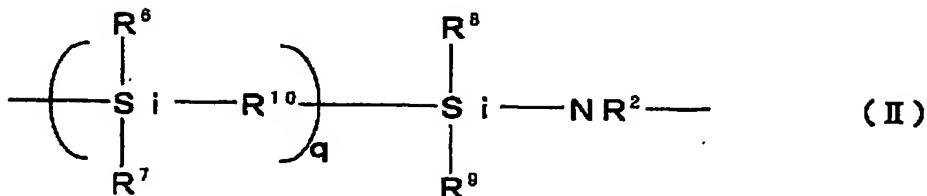
【化1】



（式中、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、pは1～10の整数を表す）で表される、請求項1又は2に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項4】 前記結合基が下記一般式(II)：

【化2】



(式中、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、R¹⁰は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、qは1～10の整数を表す)で表される、請求項1又は2に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項5】 R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹がメチル基であり、R¹⁰がフェニレン基であり、R²が水素であり、そしてqが1である、請求項4に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項6】 前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、請求項1～5のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項7】 前記塩基性物質が高級アミン、ヒンダードアミン及びアルカノールアミンからなる群より選ばれたものである、請求項1～6のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項8】 さらにt-ブトキシカルボニル化カテコール、t-ブトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸t-ブチルエステル及び4, 4'-オキシジ安息香酸t-ブチルエステルからなる群より選ばれた溶解防止剤を、前記感光性組成物に対して0.1～40質量%含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項9】 さらに形状安定化剤としてニトロ基又は炭酸エ斯特ルを含有する水溶性化合物を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感

光性組成物。

【請求項10】 さらに増感色素を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項11】 一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]—（式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシリセスキアザンと、光酸発生剤と、塩基性物質とを含む層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、前記塗膜に光をパターン状に照射し、前記塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性組成物、特に光による高解像度微細パターンング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシリセスキアザン組成物の改良、並びにこのような組成物を用いてパターン化層間絶縁膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜が用いられている。一般に層間絶縁膜は、塗布もしくは気相から堆積されたのちフォトレジストを介してエッチングされることによりパターン形成がなされる。しかしながら、微細なパターンの場合、エッチングには気相エッチングが用いられるが、装置コストが高く、処理速度が遅いという問題があった。

一方、層間絶縁膜にはデバイス製作工程中に400℃を超えるような高温に晒されるため、一般的なレジストに用いられるような有機樹脂ではその用に耐えない。かかる材料としては、パターン化されたシリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバ

イス、液晶表示装置、プリント回路基板、等において有用であることが知られている。

【0003】

特に、パターン化された被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、低誘電率である被膜であることが望まれる。かかる要請に応えるべく、特開2000-181069号公報において、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法及び当該パターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法が開示されている。

【0004】

さらに、本件出願人は、特定の変性ポリシリセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物に形状安定化剤として水溶性化合物を添加することにより解像度を高めることができ、しかも誘電率、機械的特性に優れた特性を有する層間絶縁膜の微細化したパターンの形成できることを見出し、特願2000-297107号として提案した。すなわち、一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]_—を基本構成単位とし、さらに一般式：—[SiR¹₂NR²]_—及び／又は[SiR¹₃(NR²)_{0.5}]_—で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有する数平均分子量100～100,000の変性ポリシリセスキアザン（前記式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含んで成る層間絶縁膜用感光性組成物、並びに上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、当該塗膜に光をパターン状に照射し、当該塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法を提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような感光性組成物を用いることにより、気相エッチングが不要となり、微細なパターンを有する層間絶縁膜を低成本で形成することができる。一方、特開2000-181069号公報に記載の感光性組成物には保存安定性に問題がある。また、これらの感光性組成物により形成された層間絶縁膜は、膜を厚くするとクラックが発生しやすくなるため、その膜厚限界の向上が望まれる。その際、感光性組成物の感光性や、得られる層間絶縁膜の硬度が損なわれないことも要求される。さらに、これらの層間絶縁膜をパターン化した際に、露光部において光酸発生剤から発生した酸が非露光部へ拡散し、そこで変性ポリシリセスキアザンのSi-N結合を切断することにより、時間とともにパターン寸法が変化するという問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため銳意研究を重ねた結果、ポリシリセスキアザンの構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替することにより、感光性や得られる層間絶縁膜の硬度を損なわずに、感光性組成物の保存安定性を高めることができ、さらに当該代替結合基を選択することにより、得られる層間絶縁膜の膜厚限界を高められると同時に、塩基性物質を添加することにより、露光部で発生した酸の拡散によるパターン寸法変化をも防止できることを見出し、本発明に到達した。

以下、本発明の構成を列挙する。

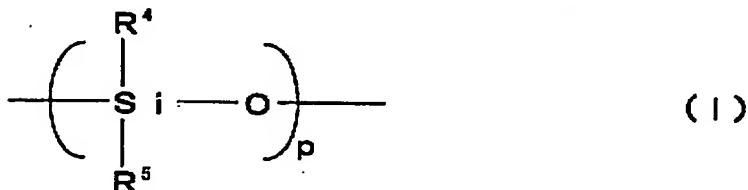
〔1〕一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]—（式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシリセスキアザンと、光酸発生剤と、塩基性物質とを含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

〔2〕前記変性ポリシリセスキアザンが、さらに一般式：- [SiR³₂N
R²] - 及び／又は [SiR³₃(NR²)_{0.5}] - (式中、R³は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す)で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有する、〔1〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物

〔3〕前記結合基が下記一般式(I)：

【0007】

【化3】



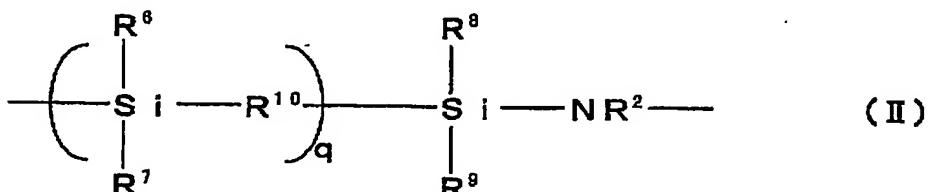
【0008】

(式中、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、pは1～10の整数を表す)で表される、〔1〕又は〔2〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔4〕前記結合基が下記一般式(II)：

【0009】

【化4】



【0010】

(式中、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基

、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、R¹⁰は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、qは1～10の整数を表す)で表される、〔1〕又は〔2〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔5〕R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹がメチル基であり、R¹⁰がフェニレン基であり、R²が水素であり、そしてqが1である、〔4〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔6〕前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔7〕前記塩基性物質が高級アミン、ヒンダードアミン及びアルカノールアミンからなる群より選ばれたものである、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔8〕さらにt-ブトキシカルボニル化カテコール、t-ブトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4、4'-ジカルボン酸t-ブチルエステル及び4、4'-オキシジ安息香酸t-ブチルエステルからなる群より選ばれた溶解防止剤を、前記感光性組成物に対して0.1～40質量%含む、〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔9〕さらに形状安定化剤としてニトロ基又は炭酸エ斯特ルを含有する水溶性化合物を含む、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔10〕さらに増感色素を含む、〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔11〕一般式：-[SiR¹(NR²)_{1.5}]-（式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外

の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシリセスキアザンと、光酸発生剤と、塩基性物質とを含む層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、前記塗膜に光をパターン状に照射し、前記塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法。

以下、本発明について詳しく説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明による層間絶縁膜用感光性組成物はポリシリセスキアザン系のポジ型フォトレジストである。このような感光性組成物は、パターン状に照射を受けた感光性組成物の塗膜の露光部分でポリシリセスキアザンのSi-N結合が開裂し、さらに周囲雰囲気中の水分と反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成する。すなわち、照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が溶解除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン(ポジ型)が形成される。このように、ポリシリセスキアザン系ポジ型フォトレジストの感光性は、その基本構成単位であるSi-N結合が担うため、その一部をシラザン結合以外の結合基に代替すると、露光により開裂する部位であるSi-N結合数が減少することにより、当該高分子自体の感光性は低下するものと考えられる。しかしながら、その後の現像処理においては、すべてのSi-N結合がSi-OH結合に転化されていなくても、露光部分が、複数の基本構成単位からなる塊として、完全に除去されることがわかった。すなわち、ポリシリセスキアザンの基本構成単位の一部をSi-N結合以外の非感光性の結合に代替しても、露光部分の除去性を損なうことなく、そのフォトレジストとしての感光性を十分に確保することができることがわかった。本発明は、かかる所見に基づき、感光性組成物のフォトレジストとしての感光性を損なわない範囲でポリシリセスキアザンを変性させることにより、感光性組成物の保存安定性を高め、さらにそのセラミックス化により得られる層間絶縁膜の膜厚限界を、高い硬度を維持しつつ向上させたものである。

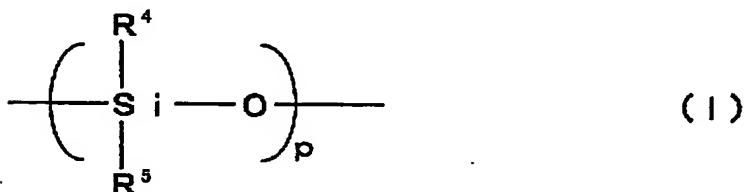
【0012】

本発明による層間絶縁膜用感光性組成物に含まれる変性ポリシリセスキアザンは、一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]_p—を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる。ここで、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。R¹はメチル基又はフェニル基であることが好ましく、特にメチル基であることが最も好ましい。また、R²は水素であることが好ましい。

上記基本構成単位の最大で50モル%を代替する結合基としては、下記一般式(I)：

【0013】

【化5】



【0014】

(式中、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、pは1～10の整数を表す)で表されるものが挙げられる。このような結合基で上記基本構成単位を代替することにより、感光性組成物の保存安定性が向上する。これは、三官能形の基本構成単位のみからなるポリシリセスキアザンの場合には、分子内に歪みのある環構造が多数存在し、これが保存時に開裂し、その開裂した部分が他の同様に開裂した分子と再結合することにより分子量が高くなるが、該基本構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替すると、歪みのある環構造が減少するためこのような開裂・再結合による高分子量化が抑えられるためであると考えられる。

【0015】

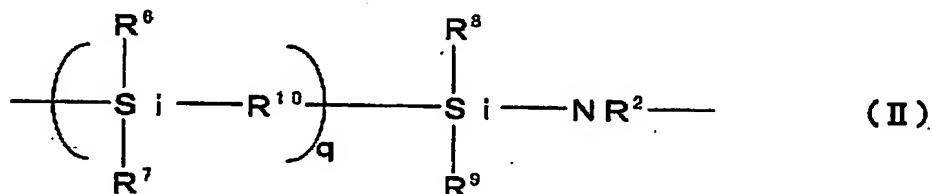
上記R⁴及びR⁵は、炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキル基、炭素数2～7のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアル

キル基、及びアリール基であることが一般的である。より具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。さらに、アルキルシリル基（モノ、ジ又はトリー置換体）、アルキルアミノ基（モノ又はジー置換体）及びアルコキシ基としては、通常、炭素数1～7のものが使用される。なお、R⁴とR⁵は同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。pは1～5であることが好ましく、最も好ましくは2である。

さらに本発明によると、上記の結合基として下記一般式(II)：

【0016】

【化6】



【0017】

(式中、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、R¹⁰は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、qは1～10の整数を表す)で表されるものを使用することにより、上述したように感光性組成物の保存安定性を高めることができる上、得られる層間絶縁膜の膜厚限界をその硬度を損なうことなく高めることができる。

【0018】

上記R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキル基（特に、メチル基）、炭素数2～7のアルケニル

基、炭素数5～7のシクロアルキル基、及びアリール基であることが一般的である。より具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。さらに、アルキルシリル基（モノ、ジ又はトリー置換体）、アルキルアミノ基（モノ又はジー置換体）及びアルコキシ基としては、通常、炭素数1～7のものが使用される。なお、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。R¹⁰は炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキレン基、炭素数2～7のアルケニレン基、炭素数5～7のシクロアルキレン基、アリーレン基、炭素数1～7のアルキルイミノ基又は炭素数1～7のアルキルシリレン基であることが一般的である。より具体的には、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ベンジリデン基、フェネチリデン基、 α -メチルベンジリデン基、シンナミリデン基、ナフチレン基、等が挙げられる。特に好ましいアリーレン基はフェニレン基である。R²は水素であることが好ましい。qは1～5であることが好ましく、最も好ましくは1である。

【0019】

シラザン結合以外の結合基は、ポリシリセスキアザンの基本構成単位の最大で50モル%を代替する。本発明による感光性組成物の保存安定性が向上し、該結合基によってはさらに膜厚限界が向上するという本発明の効果は、該結合基が存在することにより得られることから、技術思想として当該代替比率の下限値を定める必要はない。しかしながら、本発明の効果を十分に得るために、当該代替比率を一般に0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上、とすることが適切である。一方、当該代替比率の上限値は、層間絶縁膜用感光性組成物に望まれる感光性が損なわれないように、一般に50モル%以下、好ましくは45モル%以下、より好ましくは40モル%以下、とすることが適切である。なお、本発明による結合基の代替形態は、ランダムである。また、本発明による変性ポリシリセスキアザンは、上記一般式(I)の結合基と上記一般式(II)の結合基とが混在していてもよい。

【0020】

本発明による変性ポリシリセスキアザンは、さらに一般式：- [SiR³₂NR²] - 及び／又は [SiR³₃(NR²)_{0.5}] - (式中、R³は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す)で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有することができる。このような二官能形及び／又は一官能形の構成単位で上記基本構成単位を代替することによって、三官能形の基本構成単位のみからなるポリシリセスキアザンの高分子量化が抑えられ、感光性組成物の保存安定性を一層高めることができる。

【0021】

これらの他の構成単位は該基本構成単位に対してランダムに結合される。R¹、R²、R³のいずれについても、具体的な基は各々独立に選ぶことができ、したがって、基本構成単位間で同一であっても異なってもよく、また基本構成単位と他の構成単位との間でも同一であっても異なってもよい。例えば、基本構成単位においてR¹の一部がメチルであり、その残部がフェニルであること、R²の一部が水素であり、その残部がメチルであること、また基本構成単位のR¹がメチルであり、他の構成単位のR³がメチル又はフェニルであること、基本構成単位のR²が水素であり、他の構成単位のR³が水素又はメチルであること、等、いずれも可能である。好ましくは、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、R¹とR³はメチル基又はフェニル基であり、特にメチル基であることが最も好ましい。また、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、R²は水素であることが好ましい。

【0022】

上記他の構成単位を含む変性ポリシリセスキアザンは、一般式：- [SiR³₂NR²] - 及び／又は [SiR³₃(NR²)_{0.5}] - で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%、好ましくは0.5モル%～40モル%、より好ましくは1モル%～20モル%含有する。他の構成単位として一般式：- [SiR³₂NR²] - のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%～100モル%、より好ましくは1モ

ル%～20モル%であることが好ましい。また、他の構成単位として一般式：[
 $\text{SiR}^3_3 (\text{NR}^2)_{0.5}$]一のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%～50モル%、より好ましくは0.5モル%～20モル%であることが好ましい。なお、他の構成単位が100モル%よりも多いと、ポリマーの分子量が十分に高くならないために塗膜に流動性が生じ、好ましくない。

【0023】

本発明による変性ポリシリセスキアザンの重量平均分子量は500～200,000、好ましくは600～150,000の範囲にある。変性ポリシリセスキアザンの重量平均分子量が500よりも低いと塗膜に流動性が生じ、反対に200,000よりも高いと溶媒への溶解が困難となり、いずれも好ましくない。

【0024】

本発明による変性ポリシリセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$ と、シラザン結合以外の結合基が誘導され得るモノマーとを、後者を当該結合基の代替比率に対応するモル比率で使用することにより容易に得られる。例えば、当該結合基として上記一般式(I)の結合基を含有させる場合には、 $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$ に $\text{C}_1(\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)\text{O})_p \text{Si}(\text{R}^1)\text{C}_1\text{Cl}_2$ を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよい。この場合、当該結合基の代替比率に対応するモル比率を計算する際には、後者の原料の $\text{Si}(\text{R}^1)\text{C}_1\text{Cl}_2$ 部分が基本構成単位側に組み込まれるため、当該モノマー中の数値pを考慮する必要がある。例えば、p=1の場合、 $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$ と $\text{C}_1 \text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)\text{O} \text{Si}(\text{R}^1)\text{C}_1\text{Cl}_2$ を1対1のモル比率で混合すると、当該結合基の代替比率は約33%となる。また、p=2の場合、 $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$ と $\text{C}_1(\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)\text{O})_2 \text{Si}(\text{R}^1)\text{C}_1\text{Cl}_2$ を2対1のモル比率で混合すると、当該結合基の代替比率は40%となる。一方、当該結合基として上記一般式(II)の結合基を含有させる場合には、 $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$ と $\text{C}_1(\text{Si}(\text{R}^6)(\text{R}^7)\text{R}^{10})_q \text{Si}(\text{R}^8)(\text{R}^9)\text{C}_1$ を、q値とは関係なく、当該結合基の代替比率に対応するモル比率で混合してアンモノリシスを行えばよい。例えば、前者と後者を9対1のモル比率で混合す

ると、当該結合基の代替比率は10%となる。

【0025】

変性ポリシリセスキアザンが上記他の構成単位を含む場合には、通常のポリシリザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として $R^1_1 SiCl_3$ 、 $R^1_2 SiCl_2$ 及び／又は $R^1_3 SiCl$ を、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用することにより容易に得られる。例えば、他の構成単位として一般式： $-[SiR^1_2 NR^2]-$ を20モル%含有させる場合には、 $R^1_1 SiCl_3$ に対して20モル%の $R^1_2 SiCl_2$ を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよく、同様に、他の構成単位として一般式： $[SiR^1_3 (NR^2)_{0.5}]$ を10モル%含有させる場合には、 $R^1_1 SiCl_3$ に対して10モル%の $R^1_3 SiCl$ を混合すればよい。

なお、ポリシリザンを合成する際のアンモノリシスの詳細については、例えば、特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0026】

本発明による感光性組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤により変性ポリシリセスキアザンのSi-N結合が開裂し、雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のバーニングが達成される。

【0027】

光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4' - テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシリペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1

, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメジヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシビバレート、t-ブチルペルオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペ

ルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、t-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1, 3-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

【0028】

光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレート、ニトロベンジルスルホン酸類、オニウム塩類〔例えば、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨ

ードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩]、等も有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせて使用することもできる。

【0029】

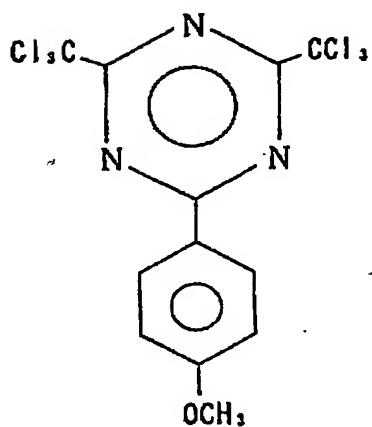
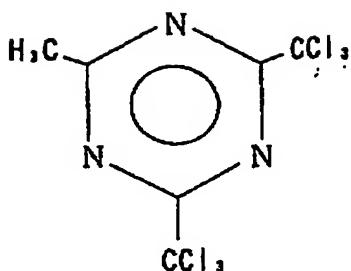
本発明による感光性組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般に変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.05~50質量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05質量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50質量%よりも多くなると、変性ポリシリセスキアザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.1~20質量%、より好ましくは1~20質量%の量で含まれることが好ましい。

【0030】

変性ポリシリセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物を一定期間以上保存しなければならない場合には、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤については、保存時に変性ポリシリセスキアザンから遊離する微量のNH₃によって分解されるおそれがある。このような場合には、耐塩基性の光酸発生剤を選択することにより感光性組成物の保存安定性が向上する。かかる耐塩基性の光酸発生剤としては、イミノスルホネート誘導体、ジスルホン誘導体、ジアゾメタン誘導体の他、4-メトキシ- α -(((4-メトキシフェニル)スルホニル)オキシ)イミノ)ベンゼンアセトニトリルのようなスルホキシム系化合物及び下式の化合物のようなトリアジン系化合物が挙げられる。

【0031】

【化7】



【0032】

本発明による感光性組成物は塩基性物質を含む。塩基性物質を含むことにより、感光性組成物の薄膜をパターン化する際に露光部において光酸発生剤から発生した酸の非露光部への拡散によるパターン寸法の変化が防止される。

塩基性物質は、光酸発生剤から発生する酸を中和することができるものであれば、どのような物質でも使用することができるが、当該感光性組成物の塗布・プリベーク時に塗膜から容易に蒸発しないように、ある程度沸点の高い高級アミン、ヒンダードアミン、アルカノールアミン、等のアミン類を使用することが好ましい。

【0033】

高級アミンとしては、沸点が50℃以上、好ましくは70℃以上であるのものを使用することが好ましい。高級アミンは、第1級アミン、第2級アミン又は第

3級アミンのいずれであってもよいが、中でも第2級アミンが好適である。上記沸点を有する高級アミンは、一般に4以上、好ましくは6以上の炭素原子を含有する。高級アミンの具体例として、ジドデシルアミン、ジデシルアミン、ジオクチルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、等が挙げられる。

【0034】

ヒンダードアミンとしては、単量体、重合体を問わず、種々のものを使用することができる。ヒンダードアミンの具体例として、サンケミカル社より商品名サイアソーブUV-3346として市販されているポリ[(6-モルフォリノ-S-トリアジン-2,4-ジイル)[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]-ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] [CAS No. 82451-48-7]、同UV-3529として市販されている1,6-ヘキサンジアミン、N,N'-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-、ポリマーズモルホリン-2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン [CAS No. 193098-40-7]、同UV-3853として市販されている2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-C12-21およびC18不飽和脂肪酸エステル [CAS No. 167078-06-0] 及び同UV-2908として市販されている3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイックアシド、n-ヘキサデシルエステル [CAS No. 67845-93-6]、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名Tinuvin 622 LDとして市販されているコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物 [CAS No. 65447-77-0]、同Chimassorb 944 LDとして市販されているポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}] [CAS No. 71878-19-8]、同Chimassorb 119 FLとして市販されているN,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物 [CAS No. 106990-43-6]、同Tinuvin 123として市販されているビス(1-オクチロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート [CAS No. 129757-67-1]、同Tinuvin 770として市販されているビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート [CAS No. 52829-07-9]、同Tinuvin

765として市販されているビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート [CAS No. 41556-26-7] 及び同Tinuvin 144として市販されている2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [CAS No. 63843-89-0]、旭電化社より商品名アデカスタブLA-77、同LA-57、同LA-62、同LA-67、同LA-63、同LA-68、同LA-82及び同LA-87として市販されているヒンダードアミン、並びにGoodrich社より商品名Goodrich UV-3034として市販されているヒンダードアミン、等が挙げられる。必要に応じてこれらの塩基性物質を組み合わせて使用することもできる。

【0035】

アルカノールアミンとしては、沸点が50℃以上、好ましくは70℃以上であるのものを使用することが好ましい。具体例としては、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメタノールアミン、等が挙げられる。

【0036】

本発明による感光性組成物は、上記塩基性物質を、その種類及び用途に応じ、一般に変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.01～10質量%の量で含有する。塩基性物質の含有量が0.01質量%よりも少ないと、パターン寸法変化の防止効果が十分には得られず、反対に10質量%よりも多くなると、光照射時に光酸発生剤から生成した酸の多くが当該塩基性物質に捕捉され、感度低下が著しくなるという不利益が大きくなる。塩基性物質は、変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.02～5質量%の量で含まれることが好ましい。

【0037】

本発明による感光性組成物はさらに形状安定化剤として水溶性化合物を含むことができる。ここで形状安定化剤とは、光照射部の除去により形成されるパターン断面の側壁をより急峻化させることができる剤をいう。

上述したように、本発明による変性ポリシリセスキアザンは光照射によりS i - N結合が開裂し、次いで雰囲気中の水分と反応することによりシラノール結合

が生成する。ところで、変性ポリシリセスキアザンは疎水性が高いため、含水雰囲気に接した塗膜表面の近傍ではシラノール結合の生成が速やかに起こる。しかし、含水雰囲気に接していない塗膜内部では、塗布基板との界面に近いほど塗膜表面から浸透してくる水分量が少なくなり、シラノール結合の生成が起こりにくくなる。このため、変性ポリシリセスキアザン塗膜は、その表面から基板界面にかけて感光性が低下するような感度差を有する。そうすると、塗膜表面に近いほどシラノール結合が生成し易く、現像により溶解除去され易くなる。その結果、パターン断面の側壁がなだらかとなり、この現象がパターンの微細化、あるいは解像度の向上、を制限する一因となる。ここで、形状安定化剤として水溶性化合物を添加すると、パターン断面の側壁を急峻化させ、解像度を高めることができる。すなわち、水溶性化合物を添加することにより感光性塗膜の疎水性が低下し、含水雰囲気に接している塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進される。このため塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間のシラノール結合の生成速度における差、すなわち感度差が小さくなる。そうすると、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを低下させることができ、ひいてはマスク遮蔽部分への「しみ出し光」のエネルギーを低下させることができる。「しみ出し光」のエネルギーが変性ポリシリセスキアザンの Si-N結合を開裂させるには小さすぎる程度にまで低下した部分は、当該「しみ出し光」により間接的に照射される部分であっても、シラノール結合が生成しないため現像時に溶解除去されることがない。その結果、マスク遮蔽部分における溶解除去部分が減少することによりパターン断面の側壁が急峻化し、最も好ましくは、直立する。

【0038】

このようなパターン断面の側壁の急峻化が感光性組成物の感光度の高低に係わらず達成されることは容易に理解されよう。すなわち、基板近傍における感光性組成物の感光度が高くなる場合には、上述のように照射光エネルギーを低下させることによりパターン断面の側壁が急峻化される。また、例えば本発明による水溶性化合物の添加により感光性組成物の感光度が全体的に低下した場合には、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必

要な照射光エネルギーを高めなければならない場合もあり得るが、マスクに遮蔽されている変性ポリシリセスキアザン部分の Si-N 結合を開裂させるのに必要な「しみ出し光」のエネルギーも同様に高くなるため、塗膜の感度差が小さければ、パターン断面の側壁は同様に急峻化する。要するに、感光性組成物の感光度の高低に係わらず、塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感光度差を小さくすることにより、パターン断面の側壁が急峻化する。

【0039】

当該水溶性化合物は、中性水に不溶であっても酸性水又は塩基性水に可溶であれば有用である。これは、酸性水に可溶であれば、輻射線照射部は光酸発生剤から生成した酸により酸性となるからであり、また塩基性水に可溶であれば、アルカリ水溶液による現像時に現像液の浸透性が促進されるからである。いずれの場合も塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進され、よって塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感度差が小さくなる。

本発明による水溶性化合物は、モノマーであってもポリマーであってもよい。当該水溶性化合物の水溶性の程度は、中性水、酸性水又は塩基性水のいずれかに対して約 0.01 g / 100 mL 以上であればよく、必ずしも易溶である必要はない。なお、当該水溶性化合物は、後述するように感光性組成物に均一に混合されることが好ましいので、変性ポリシリセスキアザンやその溶剤に対しても十分な混和性を示すことが必要である。

【0040】

このような化合物の具体例として、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、3-ニトロ-2-アミノトルエン、3-ニトロ-4-アミノトルエン、4-ニトロ-2-アミノトルエン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、6-ニトロ-2-アミノトルエン、4-ニトロベンゼン-アゾ-オルチノール、1-(4-ニトロベンゼンスルホニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、4-ニトロベンジルアセテート、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニフェジピン、2, 7-ジニトロフルオラン、

2, 7-ジニトロ-9-フルオレノン、3, 3'-ジニトロベンゾフェノン、3, 4'-ジニトロベンゾフェノン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、トリフルオロアセトアミドのようなアミド化合物、トリフルオロ酢酸アンモニウム塩、水溶性アクリルポリマー、水溶性エポキシポリマー、水溶性メラニンポリマー、等が挙げられる。特に好適な水溶性化合物は、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び水溶性アクリルポリマーである。

【0041】

本発明による感光性組成物は形状安定化剤として水溶性化合物を変性ポリシリセスキアザン質量に対して0.01～50質量%の割合で含有することができる。個々の水溶性化合物の特性によって最適な混合比は異なるが、含有量が0.01質量%よりも少ないとパターン側壁の傾斜改善効果が小さく、反対に、50質量%よりも多いと現像後の膜物性に瑕疵や強度不足などの問題を発生させる。水溶性化合物の変性ポリシリセスキアザン質量に対する含有量は、好ましくは0.05～40質量%、より好ましくは0.1～30質量%である。

【0042】

本発明による感光性組成物の調製は、変性ポリシリセスキアザンに上記光酸発生剤及び塩基性物質を、所望により形状安定化剤としての水溶性化合物と共に、添加することにより行われる。光酸発生剤及び塩基性物質を均一に混合することが好ましく、そのためには変性ポリシリセスキアザンと光酸発生剤及び塩基性物質を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤及び塩基性物質が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

【0043】

さらに、本発明による感光性組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある

。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4, 4' -テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330 nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248 nm)、ArF系(193 nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360 ~430 nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性組成物は常用の安価な光源を用いたパターニングが可能となる。

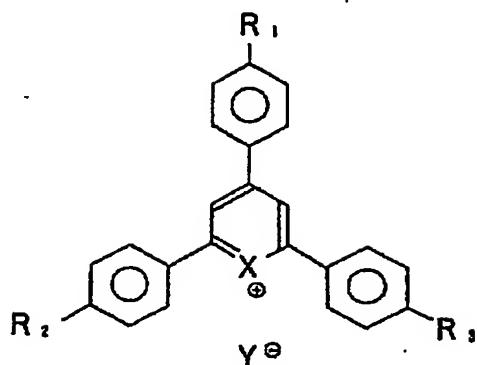
【0044】

本発明の感光性組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(*o*-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(*p*-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ-<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ-<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-<9, 9a, 1-gh>クマリン、3-(2'-*N*-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピベリジノ-<3, 2-gh>クマリン、2-(*p*-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリ

リウム塩が挙げられる。

【0045】

【化8】



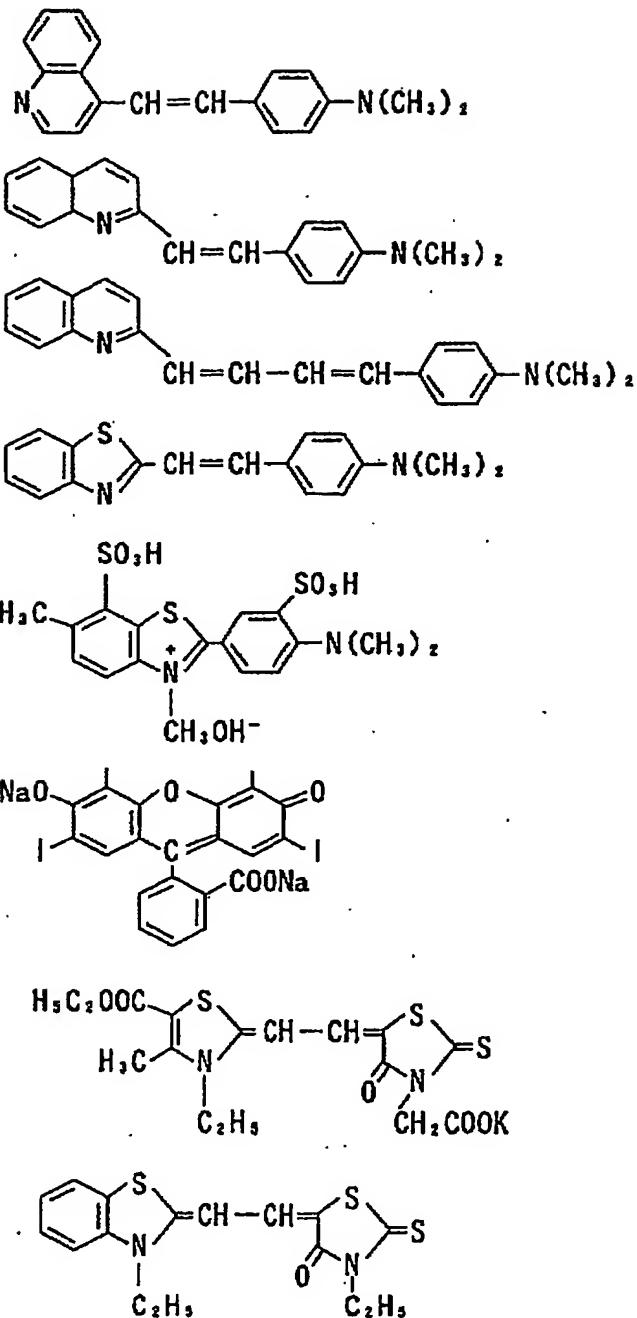
X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₄
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

【0046】

さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0047】

【化9】



【0048】

特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。

増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性組成物中、上記増感色素を、変性ポリシリセスキアザン質量に対して一般に0.05～50質量%、好ましくは1～20質量%の量で含有させればよい。

【0049】

本発明による感光性組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。しかしながら、本発明の感光性組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を作成し、これを表示デバイスなどに適用する場合には、焼成後の層間絶縁膜が可視光に対して透明であることが必要なこともある。このような場合でも、本発明の感光性組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して焼成後の層間絶縁膜を透明化することが可能である。

【0050】

さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の感光性組成物に別途添加することにより、一層透明な層間絶縁膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性組成物中、変性ポリシリセスキアザン質量に対して一般に0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、変性ポリシリセスキアザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0051】

溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；n-ペնタン、i-ペնタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；p-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテ

ル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、変性ポリシリセスキアザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0052】

溶剤の使用量（割合）は、採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いる変性ポリシリセスキアザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、変性ポリシリセスキアザンの安定性や製造効率を考慮し、変性ポリシリセスキアザン濃度は0.1～50質量%、より好適には0.1～40質量%とすることが好ましい。

【0053】

また、本発明による感光性組成物に、必要に応じて適當な充填剤及び／又は增量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量は変性ポリシリセスキアザン1質量部に対し、0.05質量部～1.0質量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2質量部～3質量部の範囲である。

本発明の感光性組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0054】

本発明によると、上記感光性組成物を用いたパターン化層間絶縁膜の形成方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成する工程と、当該塗膜に光をパターン状に照射する工程と、当該塗膜の

照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0055】

本発明による感光性組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピンドルコート等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。

塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができます。本発明によると、シラザン結合以外の結合基を選択することにより、膜厚限界が向上するので、クラックのない $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さの層間絶縁膜を得ることができる。

【0056】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般に $40\sim200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim120^\circ\text{C}$ の温度で、ホットプレートによる場合には $10\sim180$ 秒間、好ましくは $30\sim90$ 秒間、クリーンオーブンによる場合には $1\sim30$ 分間、好ましくは $5\sim15$ 分間、実施することができる。

【0057】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、 $360\sim430\text{ nm}$ の光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には 430 nm の光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に $5\sim400\text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10\sim200\text{ mJ/cm}^2$ とする。このエネルギーが 5 mJ/cm^2 よりも低いと変性ポリシリセスキアザンが十分に分解せず、反対

に 4000mJ/cm^2 よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0058】

パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。

照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、変性ポリシリセスキアザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0059】

パターン状に照射を受けた感光性組成物の露光部分では、変性ポリシリセスキアザンの Si-N 結合が開裂し、雰囲気中の水分と反応することによりシラノール (Si-OH) 結合が生成し、変性ポリシリセスキアザンが分解する。照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留する変性ポリシリセスキアザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去される変性ポリシリセスキアザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

【0060】

変性ポリシリセスキアザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約 2% の TMAH 水溶液を使用すると便利である。

現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に 0.1 ~ 5 分、好ましくは 0.5 ~ 3 分である。また、現像処理温度は、一般に 20 ~ 50°C、好ましくは 20 ~ 30°C である。

【0061】

現像効率を高めるため、当該技術分野でいわゆる溶解防止剤として知られてい

る化合物を本発明の感光性組成物に添加することができる。一般的な溶解防止剤は、その疎水性により、塗膜の未露光部においてポリマーがアルカリ現像液に溶出することを防止するが、露光部においては露光により又は光酸発生剤により溶解防止剤自体が分解して親水性となることによりポリマーの分解を促進する作用を有している。上述したように、本発明による変性ポリシリセスキアザンは現像液には溶解しないため、溶解防止剤の未露光部の溶出防止作用というメリットを享受することはほとんどないが、露光部の溶解促進作用が有利に働くことがわかった。すなわち、本発明の感光性組成物にいわゆる溶解防止剤を添加することにより、露光部の溶解速度が高くなるという点において、現像効率を向上させることができる。このような溶解防止剤の具体例として、t-ブロキシカルボニル（以下、t-BOC）化カテコール、t-BOC化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸t-ブチルエステル、4, 4'-オキシジ安息香酸t-ブチルエステル、等が挙げられる。溶解防止剤は、感光性組成物に対して0.1～40質量%、好ましくは1～30質量%の範囲で添加することができる。

【0062】

現像により、感光性変性ポリシリセスキアザン組成物の露光部分が除去され、パターニングが完了する。パターン化された変性ポリシリセスキアザン膜を層間絶縁膜として使用するためには、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後の変性ポリシリセスキアザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いる変性ポリシリセスキアザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、変性ポリシリセスキアザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。

本発明により得られた層間絶縁膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、及び抵抗率 $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上を示すことができる。

【0063】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

ガス吹き込み管、メカニカルスターーラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシリジン (CH_3SiCl_3) と、これに対して10モル%の1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) とを、その全体モノマー濃度が20質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製した。この原料液にアンモニア (NH_3) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモニアシス反応を起こさせた。

反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ と $-(\text{SiMe}_2\text{PhSiMe}_2(\text{NH}))_n-$ で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの数平均分子量は2406であり、また重量平均分子量（ポリスチレン換算）は35225であった。

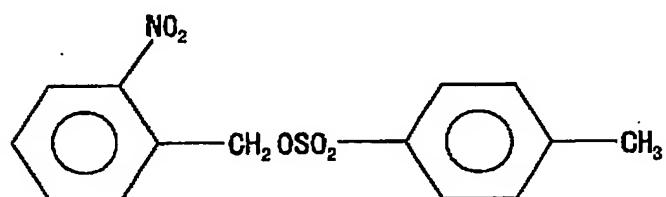
次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行い、ポリマー固形分濃度20質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液を得た。

この溶液に、ポリマー質量に対して0.5質量%の光酸発生剤PAG-1を添加した。

【0064】

PAG-1

【化10】



【0065】

次いで、その溶液を4つに分け、各溶液に、塩基性物質として、ポリマー質量に対してそれぞれ0%、0.5%、1%及び2%のジドデシルアミンを添加した。

得られた溶液をシリコンウェハー上に1000rpmの回転数で回転塗布し、100°C 1

分間のプリベークを行ったところ、膜厚 $1.2\mu\text{m}$ の薄膜が得られた。

この薄膜を電子線描画装置（装置名、型式：（株）エリオニクス ELS6600B）に導入し、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の強度で $0.2\mu\text{m}$ のスペースパターンを照射した。次いでその薄膜を装置から取り出して3時間クリーンルーム（ 23°C ）内に放置し、続いて $25^\circ\text{C} 80\% \text{RH}$ の加温雰囲気に5分間曝した後、その薄膜を 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシ(TMAH)水溶液（ 23°C ）に1分間浸漬した。この結果、電子線照射部分が溶解し、スペースパターンが転写された。上記4つの溶液について得られたスペースパターン幅を表1に示す。

【0066】

表1

ジドデシルアミン添加量 (%)	得られたスペースパターン幅 (μm)
0	0.4
0.5	0.3
1	0.25
2	0.2

【0067】

表1より、塩基性物質を添加するとパターン寸法の変化が小さくなったことがわかる。また、塩基性物質の添加量の増大と共にパターン寸法の変化量が小さくなり、添加量2%では照射パターンが忠実に転写されたこともわかる。

【0068】

実施例2

ガス吹き込み管、メカニカルスターーラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラン(CH_3SiCl_3)と、これに対して5モル%の1,5-ジクロロヘキサメチルトリクロロキサン($\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)と、5モル%のジフェニルジクロロシラン(Ph_2SiCl_2)とを、その全体モノマー濃度が20質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製した。この原料液にアンモニア(NH_3)をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリシス反応を起こさせた。

反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})-$ と $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$ と $-(\text{SiPh}_2($

NH))で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの数平均分子量は1056であり、また重量平均分子量（ポリスチレン換算）は4566であった。

次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行い、ポリマー固形分濃度30質量%のPGMEA溶液を得た。

この溶液に、光酸発生剤として、ポリマー質量に対して5質量%の3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンを、また増感色素として、ポリマー質量に対して3質量%の7-アミノ-4-メチルクマリンを、それぞれ添加した。

【0069】

次いで、その溶液に、塩基性物質として、ポリマー質量に対して1質量%のヒンダードアミン又はアルカノールアミンを添加した。ヒンダードアミンとしてはポリ[(6-モルフォリノ-S-トリアジン-2,4-ジイル)[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]-ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]（塩基性物質A）及びビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート（塩基性物質B）を使用し、そしてアルカノールアミンとしてはトリエタノールアミン（塩基性物質C）及びN,N-ジメチルエタノールアミン（塩基性物質D）を使用した。

得られた各溶液をシリコンウェハー上に2000rpmの回転数で回転塗布し、90°C 1分間のプリベークを行ったところ、膜厚0.9μmの薄膜が得られた。

この薄膜をコンタクト露光機（キャノン製PLA-501）に導入し、1μmのスペースパターンを照射した。次いでその薄膜を露光機から取り出して5時間クリーンルーム（23°C）内に放置し、続いて25°C 80%RHの加温雰囲気に2分間曝した後、その薄膜を2.38%TMAH水溶液（23°C）に1分間浸漬した。この結果、露光部分が溶解し、スペースパターンが転写された。電子顕微鏡で測定したスペースパターン幅を下記表2に示す。表2の結果より、各種塩基性物質の添加によりパターン寸法の変化が小さくなったことがわかる。

【0070】

表2

<u>塩基性物質</u>	<u>放置後幅寸法(μm)</u>	<u>寸法変化量(μm)</u>
--------------	-------------------	------------------

無	7	6
A	1. 2	0. 2
B	2	1
C	2. 5	1. 5
D	1. 5	0. 5

【0071】

【発明の効果】

このように、光酸発生剤を含むポリシリセスキアザン系感光性組成物に塩基性物質を添加したことにより、露光部で発生した酸の拡散によるパターン寸法変化を防止することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光酸発生剤を含むポリシリセスキアザン系感光性組成物のパターン寸法変化を防止すること。

【解決手段】 一般式：- [S i R¹ (N R²)_{1.5}] - (式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す) を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシリセスキアザンと、光酸発生剤と、塩基性物質とを含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階

氏 名 クラリアント・ジャパン 株式会社